

BR 2004 / 000204



REC'D 07 DEC 2004
WIPO PCT

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e Comércio Exterior.
Instituto Nacional da Propriedade Industrial
Diretoria de Patentes

CÓPIA OFICIAL
PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE

B
T
S

A
V
A
L
A
B
I
C
H
O
C
O
P
Y

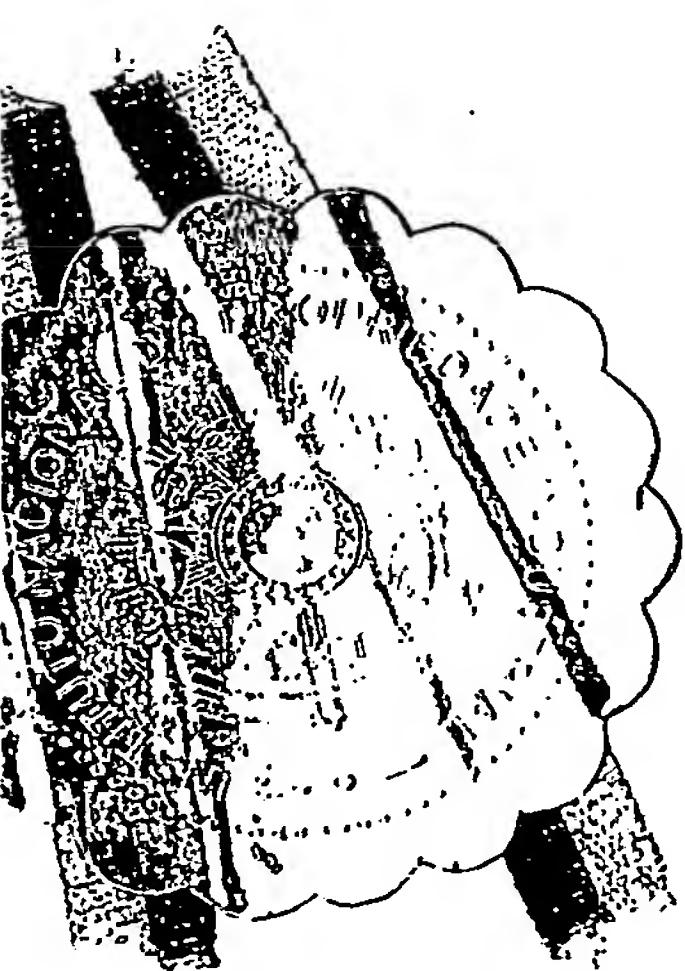
C
O
P
Y

O documento anexo é a cópia fiel de um
Pedido de Patente de Invenção
Regularmente depositado no Instituto
Nacional da Propriedade Industrial, sob
Número PI 0304443-2 de 28/10/2003.

Rio de Janeiro, 11 de Novembro de 2004.

GLORIA REGINA COSTA
Chefe do NUCAD
Mat. 00449119.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



INSTITUTO NACIONAL DE INPI/INPI/MG

28 OUT 10 02 2002 002256

Protocolo

Número (21)

DEPÓSITO

Pedido de Patente ou de
Certificado de Adição



depósito / /

PIO304443-2

Espaço reservado para etiqueta (número e data de depósito)

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. Depositante (71):

1.1 Nome: **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE**

1.2 Qualificação: Mineradora

1.3 CGC/CPF: **33.592.510/0001-54**

1.4 Endereço completo: **BR 262 – KM 296 – DISTRITO DE SANTA LUZIA – MG**

1.5 Telefone: (31) 3691-4496

FAX: (31) 3691-4412

() continua em folha anexa

2. Natureza:

2.1 Invenção 2.1.1. Certificado de Adição 2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: **PI (Privilégio de Invenção)**

3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):

**PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TITÂNIO COM
ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR
DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO**

() continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão do pedido nº.

, de / / .

5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:

Nº de depósito

Data de Depósito

(66)

6. Prioridade - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

() continua em folha anexa

7. Inventor (72):

() Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: RONALDO DE MOREIRA HORTA

7.2 Qualificação: BRASILEIRO, CASADO, ENGENHEIRO - RG N° M-383808

7.3 Endereço: RUA CAMPANHA, 51 - APTO. 501 - BELO HORIZONTE - MG

7.4 CEP: Telefone (31) 3691-4307

(X) continua em folha anexa

8. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

() em anexo

9. Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):

(art. 12 da LPI e item 2 do Ato Normativo nº 127/97):

() em anexo

10. Procurador (74):

10.1 Nome e CPF/CGC: DENISE NAIMARA DOS SANTOS TAVARES – 270.098.666-00

10.2 Endereço: Rua Oliveira, 213 – Ap. 601 – Cruzeiro – Belo Horizonte - MG

10.3 CEP: 30310-150

10.4 Telefone (31) 36914496

11. Documentos anexados (assinal e indique também o número de folhas):

(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de recolhimento	01 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	13 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.2 Procuração	01 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	05 fls.
	11.3 Documentos de prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	01 fls.
	11.4 Doc. de contrato de Trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	01 fls.
	11.9 Outros (especificar):				fls.
	11.10 Total de folhas anexadas:				22 fls.

12. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras

Belo Horizonte, 22/10/03

Local e Data

Assinatura

**Denise Naimara Santos Tavares
Procurador - API 1157**

7. Inventor (72):

) Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: LINO RODRIGUES DE FREITAS 3

7.2 Qualificação: BRASILEIRO, CASADO, ENGENHEIRO – RG N° SSP/RJ 2747566

7.3 Endereço: RUA FREI MANOEL DA CRUZ, 504 - BELO HORIZONTE - MG

7.4 CEP: _____ **Telefone:** (31) 3691-4476

7. Inventor (72):

) Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: JOÃO ALBERTO LESSA TUDE

7.2 Qualificação: BRASILEIRO, CASADO, ENGENHEIR QUÍMICO -

RG N° SSP/BA 442542

7.3 Endereço: AV. PRESIDENTE VARGAS, 1765 - APTO. 201 - SALVADOR - BA

7.4 CEP: 40140-131 **Telefone:** (71) 331-4319

7

"PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE
TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE
RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE
ANATÁSIO"

5. Refere-se a presente invenção a um processo para obtenção de concentrado de titânio com elevado teor de TiO₂ e baixo teor de radionuclídeos a partir de concentrados mecânicos de anatásio.

O processo ora requerido apresenta como principal vantagem a obtenção de concentrado de titânio de melhor qualidade, se comparado às 10 matérias primas utilizadas na rota cloro para a produção de pigmento de titânio.

Tal tecnologia constitui o mais recente avanço para o processamento dos concentrados mecânicos de anatásio, sendo ilustrada na figura 1 deste pedido.

A presente invenção caracterizada-se pela utilização inédita 15 de diversas operações unitárias conhecidas do estado da técnica, de tal forma que uma apropriada seqüência entre elas torna-se bastante eficaz na produção de concentrado de titânio a partir de concentrados mecânicos de anatásio. Para fins da presente invenção considera-se como concentrado mecânico de anatásio 20 o material resultante da aplicação da seguinte seqüência de operações unitárias ao processamento de minérios brutos de anatásio: desagregação em tambor lavador, seguida de britagem, peneiramento, classificação, moagem e separações magnéticas de baixa (800 Gauss) e média intensidade (2000 Gauss) em granulometria entre 1,0 mm e 0,074 mm, constituindo-se o concentrado mecânico de anatásio da fração não magnética de 2000 Gauss.

25 O processo objeto da presente invenção inicia-se com uma calcinação (A) realizada em temperatura variando entre 400 e 550°C, durante 30 minutos a 1 (uma) hora, com injeção de ar, seguida de uma redução com hidrogênio (B), gás natural ou qualquer outro gás redutor na mesma faixa de

temperatura, durante 5 a 30 minutos e separação magnética (C) de baixa intensidade (600 a 1000 Gauss). No atual estado da técnica é conhecida a utilização da calcinação precedendo a etapa de redução, mas em uma temperatura mais alta (750°C). Descobriu-se que a diminuição da temperatura de calcinação, de 750°C para 500°C permite reduzir o tempo de redução de 60 minutos para valores entre 5 e 30 minutos.

O produto magnético da separação magnética de baixa intensidade, constituído de magnetita sintética, é descartado como rejeito e o produto não magnético é submetido a uma separação magnética (D) de alta intensidade (16000 a 20000 Gauss) a seco, em equipamento com imã de terras raras, seja de tambor ou de rolos, com o objetivo de extrair silicatos, fosfatos secundários, monazita, calzirtita, zirconolita e minerais portadores de urânio e tório. No atual estado da técnica é conhecida a utilização de uma separação eletrostática com o mesmo objetivo. Entretanto, descobriu-se que a separação magnética de alta intensidade efetuada em separadores magnéticos com imãs permanentes de terras raras conduz a concentrados magnéticos de titânio de mais alta pureza, devido à maior extração dos minerais citados anteriormente.

O produto magnético de alta intensidade é submetido a uma primeira lixiviação (E) em equipamento apropriado (tanques sob agitação ou colunas) com ácido clorídrico em concentração de 20,0 a 25,0% de HCl (p/p), relação sólido-líquido de 1/2 p/p, temperatura variando de 90°C a 107°C , durante intervalo de tempo de 2 (duas) a 4 (quatro) horas. No atual estado da técnica é conhecida a utilização desta operação, mas empregando-se solução de HCl 18,5%. Entretanto, descobriu-se que a utilização de soluções contendo de 20,0 a 25,0% de HCl propicia maior solubilização dos fosfatos primários, óxidos de ferro, alumínio, manganês e metais alcalino terrosos, tais com cálcio, bário e estrôncio.

Após separação sólido/líquido, o licor da primeira lixiviação

segue para a unidade (J) de recuperação de terras raras e regeneração de HCl.

9

O resíduo sólido da primeira lixiviação é oxidado (F) em forno rotativo ou em leito fluidizado com temperatura variando entre 1000°C e 1100°C, em presença de uma mistura de fluoreto de sódio (NaF) e microsílica amorfa (SiO₂), na proporção de 3 a 10% de NaF e 1 a 10% de SiO₂ em relação à 5 quantidade de material alimentado na oxidação, injeção contínua de ar, durante faixa de tempo de 30 a 120 minutos, com o objetivo de formar nas bordas dos grãos de anatásio uma fase vítreia rica em radionuclídeos, além de propiciar uma migração de radionuclídeos para uma fase rica em ferro.

10 O produto oxidado é submetido a um choque térmico (G) com o objetivo de estabilizar ambas as fases formadas (vítreia e rica em ferro), tornando mais efetivas as operações unitárias seguintes.

15 Após o choque térmico, o produto oxidado é submetido a uma segunda lixiviação clorídrica (H) em equipamento apropriado (tanques sob agitação ou coluna) com solução de HCl 25,0% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, temperatura variando de 90°C a 107°C, durante 4 (quatro) horas, em presença de NaF ou HF, com o objetivo principal de aumentar a solubilidade da 20 fase vítreia rica em radionuclídeos através da ação do íon fluoreto (F⁻) gerado ou adicionado. No atual estado da técnica é conhecida a utilização desta operação, mas empregando-se solução de HCl 18,5%, sem a presença de íon fluoreto e ainda com injeção de ar.

25 Após separação sólido/líquido, o licor da segunda lixiviação também segue para a unidade (J) de recuperação de terras raras e regeneração de HCl, esta última por meio de pirohidrólise.

O resíduo da segunda lixiviação é submetido a uma separação magnética (I) de alta intensidade (16000 a 20000 Gauss) a seco, em equipamento de rolo ou tambor com imã de terras raras, com o objetivo de separar na fração magnética a fase rica em ferro e radionuclídeos, constituindo-

se a fração não magnética no produto final e a fração magnética em rejeito. Nos processos anteriormente desenvolvidos conhecia-se o emprego dessa operação, mas em campos magnéticos de 7000 a 15000 Gauss e com o objetivo de recircular a fração magnética rica em ferro na etapa de redução, ou considerar esta fração magnética como um sub-produto, pois a fração magnética apresentava igualmente baixos teores de radionuclídeos. No âmbito da presente invenção, entretanto, não se considera o aproveitamento desta fração magnética, já que esta apresenta elevados teores de radionuclídeos. Esta diferença em relação aos processos anteriores é explicada pela maior seletividade da operação de separação magnética de alta intensidade, seletividade esta devida ao emprego dos separadores de imãs permanentes de terras raras.

A presente invenção caracteriza-se por apresentar modificações na seqüência dos processos conhecidos do estado da técnica, melhorias em praticamente todas as operações unitárias envolvidas e utilização inédita de mecanismos para a remoção de radionuclídeos. Estes mecanismos encontram-se caracterizados pela utilização da mistura de NaF e SiO₂ no tratamento térmico, seguido de choque térmico, com o objetivo de formar respectivamente uma fase vítreia e uma fase rica em ferro com altos teores de radionuclídeos que podem ser removidos por lixiviação clorídrica em presença de íon fluoreto (caso da fase vítreia) e separação magnética de alta intensidade (caso da fase rica em ferro).

A natureza e o âmbito da presente invenção podem ser mais amplamente entendidos com base nos exemplos apresentados a seguir. Vale mencionar que tais exemplos são meramente ilustrativos e não limitadores do processo desenvolvido.

EXEMPLO 1 - A sequência de operações unitárias correspondentes a este exemplo é aquela da Figura 1. Uma amostra de

11

concentrado mecânico de anatásio com massa de 1000 gramas e com a composição química indicada na Tabela 1 foi submetida às etapas sequenciais de calcinação ao ar a 500°C durante 30 minutos e redução com gás hidrogênio a 500°C por 30 minutos, ambas realizadas em um mesmo reator de leito fluidizado em escala de laboratório. Após resfriamento no próprio forno em atmosfera de nitrogênio, resfriamento este realizado com o intuito de evitar a reoxidação das fases magnéticas formadas durante a redução, 929 g do produto reduzido foram processados a úmido em separador magnético de tambor e imã permanente, de laboratório, com intensidade de campo igual a 800 Gauss. A fração magnética, rica em magnetita e com massa de 284 g foi descartada e a fração não magnética, com 645 g e com a composição química indicada na Tabela 1, foi encaminhada à operação de separação magnética de alta intensidade. Esta foi realizada a seco em um separador de laboratório, de rolo e imã permanente de terras raras, de alto gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 20000 Gauss. Nesta etapa obteve-se 606 g de concentrado magnético, cuja composição química é ilustrada na Tabela 1 e 39 g de material não magnético, constituído basicamente de silicatos, fosfatos e minerais de zircônio, o qual é descartado. Os 606 g de concentrado magnético foram lixiviados com solução de HCl 25,0% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, à temperatura de 105°C, durante 4 (quatro) horas, em reator de vidro com refluxo e agitação mecânica, em escala de bancada. Após lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 472 g de um concentrado intermediário com a composição química mostrada na Tabela 1; o licor resultante, rico em cloretos de ferro, alumínio, fósforo, terras raras e metais alcalino terrosos foi separado e encaminhado para a operação de recuperação de terras raras e HCl. O concentrado lixiviado foi a seguir misturado com 11 partes de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e 4 partes de cloreto de sódio (NaCl) e calcinado em forno horizontal rotativo de laboratório a 950°C durante 60 minutos. O produto resultante, de massa igual à alimentação da etapa de oxidação, foi

lixiviado com solução de HCl 25,0% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, à temperatura 105°C, durante 4 horas, em reator de vidro com refluxo e agitação mecânica, em escala de bancada. Após lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 382 g de um concentrado intermediário com a composição química ilustrada na Tabela 1. Finalmente, o produto lixiviado foi submetido a uma operação de separação magnética de alta intensidade a seco em um separador de laboratório, de rolo e imã permanente de terras raras, de alto gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 20000 Gauss. A fração não magnética resultante desta separação magnética final, pesando 313 gramas e com a composição química apresentada na Tabela 1, constitui o produto final. A fração magnética com massa de 79 gramas foi descartada. Observa-se que o produto final, apesar de apresentar teores bastante reduzidos das principais impurezas, contém ainda 87 partes por milhão (ppm) de urânia e 119 ppm de tório, teores estes suficientemente elevados para inviabilizar o seu emprego como matéria-prima para o processo cloreto de produção de pigmentos de titânio. A obtenção de um material apresentando teores sensivelmente mais reduzidos de radionuclídeos pode ser conseguida mediante o emprego, na etapa de oxidação, de aditivos melhor adequados para este fim, conforme será demonstrado nos exemplos que se seguem.

Tabela 1 - Exemplo 1 - teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Massa, g	1000	645	606	472	382	313
TiO ₂	51,60	65,70	68,60	81,90	88,10	91,60
Fe(total)	18,40	12,60	10,90	9,28	7,94	5,33
Al ₂ O ₃	5,74	3,89	1,79	0,47	< 0,15	< 0,15
CaO	1,05	1,11	0,78	0,29	0,08	0,07
P ₂ O ₅	4,85	4,11	3,90	2,49	0,41	0,43

73

SiO_2	0,86	0,67	0,47	0,48	0,47	0,35
Nb_2O_5	0,71	1,05	0,88	1,17	1,26	1,36
ZrO_2	0,41	0,58	0,73	0,92	0,91	1,07
U (ppm)	> 150	> 150	> 150	> 150	97	87
Th (ppm)	> 500	> 500	486	256	125	119

- (1) - concentrado mecânico
- (2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade
- (3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade
- (4) - concentrado após 1ª lixiviação com HCl
- (5) - concentrado após 2ª lixiviação com HCl
- (6) - concentrado final

EXEMPLO 2 - Uma amostra de 1000 gramas do mesmo concentrado mecânico de anatásio referido no exemplo 1 foi submetida às etapas sequenciais de calcinação a 500°C durante 30 minutos e redução com gás hidrogênio a 500°C, esta última durante 5 minutos, ambas em um mesmo reator de leito fluidizado, em escala de laboratório. Em seguida, foi submetida à mesma sequência de operações unitárias descrita no exemplo 1 até a etapa de oxidação, ou seja: separação magnética de baixa intensidade a úmido, separação magnética de alta intensidade a seco e lixiviação com solução 25% p/p de ácido clorídrico a 105°C durante 4 horas. O concentrado intermediário produzido da lixiviação, após lavagem, filtração e secagem, apresentou massa de 414 g e a composição química mostrada na Tabela 2. Este material foi então misturado com 6,7 partes de fluoreto de sódio e 3,3 partes de sílica amorfa e calcinado em forno horizontal rotativo de laboratório, com fluxo contínuo de ar a 1100°C durante 60 minutos. O produto obtido após oxidação, de massa igual à alimentação, foi resfriado bruscamente em banho de água e, em seguida, lixiviado com solução de HCl 25,0% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, durante 4 horas, à temperatura de 105°C, em reator de vidro com refluxo e agitação mecânica, em escala de

bancada. Após lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 335 g de um concentrado intermediário, cuja composição química encontra-se na Tabela 2. Ao final, o produto lixiviado foi passado em um separador de laboratório, de rolo e imã permanente de terras raras, de alto gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 20000 Gauss. A fração não magnética obtida nesta separação magnética final, de massa igual a 318 gramas e com a composição química apresentada na Tabela 2, constitui o produto final. A fração magnética, cuja massa foi de 17 gramas, foi rejeitada. Observa-se que o emprego da mistura fluoreto de sódio e sílica amorfa na etapa de oxidação, bem como a utilização de uma operação de resfriamento brusco em água do produto oxidado, permitiram uma substancial redução dos teores de urânio e tório no produto final. Entretanto, o concentrado final apresentou teores relativamente elevados de fósforo e sílica, com consequente redução de seu teor de TiO_2 . Este problema é contornado ao se realizar a 2^a lixiviação clorídrica (após a etapa de oxidação) em presença de fluoreto de sódio, com o objetivo de aumentar a solubilidade da fase vítre a rica em radionuclídeos através da ação do ion F^- gerado durante a lixiviação. Tal fato será ilustrado no exemplo 3 a seguir.

Tabela 2 - Exemplo 2 - teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Massa, g	1000	658	628	414	335	318
TiO_2	51,60	65,60	66,40	83,20	84,50	88,20
Fe(total)	18,40	10,90	11,60	9,28	7,81	3,32
Al_2O_3	5,74	2,20	2,00	0,60	< 0,15	< 0,15
CaO	1,05	1,07	0,89	0,33	0,10	0,10
P_2O_5	4,85	4,34	4,18	3,35	0,62	0,68
SiO_2	0,86	0,84	0,35	0,77	3,99	4,43
Nb_2O_5	0,71	0,83	0,82	1,36	1,27	1,46

ZrO ₂	0,41	0,75	0,79	1,12	0,97	1,12
U (ppm)	> 150	> 150	> 150	> 150	58	62
Th (ppm)	> 500	466	482	236	73	53

AS

- (1) - concentrado mecânico
 (2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade
 (3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade
 (4) - concentrado após 1^a lixiviação com HCl
 5 (5) - concentrado após 2^a lixiviação com HCl
 (6) - concentrado final

EXEMPLO 3 - Uma amostra de 1000 gramas do mesmo concentrado mecânico de anatásio referido nos exemplos 1 e 2 foi submetida à idêntica sequência de operações unitárias descrita no exemplo 2, a saber:
 10 calcinação ao ar (30 minutos) e redução com hidrogênio (5 minutos) em leito fluidizado a 500°C, separação magnética de baixa intensidade a úmido, separação magnética de alta intensidade a seco e lixiviação com solução 25% p/p de ácido clorídrico a 105°C durante 4 horas, todas essas operações em escala de bancada.
 Após a lixiviação, lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 410g de um
 15 concentrado intermediário, cuja composição química é mostrada na Tabela 3. O produto lixiviado foi então misturado com 6,7 partes de fluoreto de sódio e 3,3 partes de sílica amorfa e calcinado em forno horizontal rotativo de laboratório com fluxo contínuo de ar, a 1100°C, durante 60 minutos. O minério oxidado foi resfriado bruscamente em água e, a seguir, lixiviado com solução de HCl 25,0%
 20 p/p em presença de fluoreto de sódio em quantidade igual a 40 g de NaF por litro de solução lixiviante, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, durante 4 horas, à temperatura de 105°C, em reator de vidro com refluxo e agitação mecânica, em escala de bancada. Após lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 323g de um concentrado intermediário com a composição química indicada na Tabela
 25 3. Ao final, o produto lixiviado foi passado em um separador de laboratório, de

rolo e imã permanente de terras raras, de alto gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 20000 Gauss. A fração não magnética resultante, de massa igual a 312 g e com a composição química apresentada na Tabela 3, constitui o produto final. A fração magnética, pesando 11 g, foi descartada. Pode-se constatar que o emprego da mistura fluoreto de sódio e sílica amorfa na etapa de oxidação e da operação de resfriamento brusco em água do produto oxidado, assim como a adição de fluoreto de sódio durante a 2^a lixiviação clorídrica propiciaram a obtenção de um produto final com elevado teor de TiO₂ e baixos teores de impurezas indesejáveis ao processo cloreto de produção de pigmentos de titânio. Além disso, as quantidades de radionuclídeos contidas neste produto estão em conformidade com as normas ambientais relativas ao emprego de matérias-primas e descarte de efluentes hoje impostas em todo o mundo à indústria de pigmentos de dióxido de titânio.

Tabela 3 - Exemplo 3 - teores (% massa) dos principais 15 constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Massa (g)	1000	661	627	410	323	312
TiO ₂	51,60	65,60	66,40	83,20	91,00	92,40
Fe(total)	18,40	10,90	11,60	5,13	2,40	2,39
Al ₂ O ₃	5,74	2,20	2,00	0,60	0,25	0,24
CaO	1,05	1,07	0,89	0,33	0,09	0,08
P ₂ O ₅	4,85	4,34	4,18	3,35	2,00	1,23
SiO ₂	0,86	0,84	0,35	0,77	0,55	0,51
Nb ₂ O ₅	0,71	0,83	0,82	1,36	1,49	1,50
ZrO ₂	0,41	0,75	0,79	1,12	1,30	1,45
U (ppm)	> 150	> 150	> 150	> 150	55	52
Th (ppm)	> 500	466	482	236	57	50

(1) - concentrado mecânico

- (2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade
- (3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade
- (4) - concentrado após 1^a lixiviação com HCl
- (5) - concentrado após 2^a lixiviação com HCl
- 5 (6) - concentrado final

EXEMPLO 4 - Um lote de 1000 kg do mesmo concentrado mecânico de anatásio referido nos exemplos 1, 2 e 3 e com a composição química indicada na Tabela 4 foi submetido em diferentes bateladas às etapas sequenciais de calcinação ao ar a 500°C durante 30 minutos e redução com hidrogênio a 500°C por 5 minutos. Essas duas operações foram realizadas em um mesmo reator de leito fluidizado em escala piloto, com capacidade para processar até 50 kg de minério por batelada. Em cada batelada o minério reduzido era resfriado com fluxo de nitrogênio no próprio reator de leito fluidizado, a fim de evitar a reoxidação dos óxidos de ferro formados durante a redução. Ao final dessa etapa foram recuperados 945 kg de minério reduzido, os quais foram em seguida processados a úmido em um separador magnético de tambor e imã permanente, em escala piloto, com intensidade de campo igual a 800 Gauss. Nessa etapa foram obtidos 670 kg de material não magnético com a composição química mostrada na Tabela 4 e 275 kg de produto magnético, este último descartado. O produto não magnético foi submetido à operação de separação magnética de alta intensidade e alto gradiente de campo em um separador piloto de tambor e imã permanente de terras raras com capacidade para processar até 1,5 tonelada por hora do minério, objeto da presente invenção. Esta operação foi realizada a seco com uma intensidade de campo igual a 20000 Gauss. Como resultado, foram obtidos 630 kg de concentrado magnético e 40 kg de rejeito não magnético. O concentrado magnético foi submetido à operação de lixiviação com ácido clorídrico, realizada em uma coluna piloto de lixiviação de 1200 mm de altura e 3 seções cilíndricas com

diâmetros de 305 mm, 255 mm e 200 mm, com capacidade para processar 40 kg de minério por batelada. As condições experimentais de cada batelada foram: 4 horas de tempo de residência, temperatura variando de 100°C a 105°C no meio da coluna e solução lixivante com 25% de HCl p/p. Ao final de cada batelada o minério era lavado exaustivamente com água na própria coluna, descartando-se as águas de lavagem, após o que o minério lixiviado era retirado manualmente pela tampa da coluna. Como resultado dessa operação obtiveram-se 422 kg de um concentrado, cuja composição química é ilustrada na Tabela 4. A essa massa de concentrado foram misturados 55 kg de fluoreto de sódio e 30 kg de sílica amorfa, sendo a mistura encaminhada à etapa de oxidação, realizada em um forno horizontal rotativo, em escala semi-industrial. Esse forno, com 50 cm de diâmetro interno útil e 8 metros de comprimento, possui uma carcaça externa de aço carbono, revestimento interno com tijolos refratários e aquecimento por meio de queima de óleo diesel. As condições operacionais foram: temperatura interna do forno de 1050°C a 1100°C e 75 minutos de tempo de residência do minério. Na saída do forno o produto da calcinação era descarregado em recipientes com água à temperatura ambiente, de forma a promover o choque térmico no minério. Como resultado dessa operação foram recuperados 400 kg de minério oxidado, material este submetido a seguir à 2^a lixiviação com ácido clorídrico. Esta operação foi realizada na mesma unidade piloto de lixiviação em coluna anteriormente referida, cujas condições de operação foram: 4 horas de duração, temperatura da polpa entre 100°C e 105°C e ácido com 25% de HCl p/p e com adição de 40 gramas por litro de fluoreto de sódio à solução lixivante. A exemplo da 1^a lixiviação, ao final de cada batelada era realizada uma lavagem exaustiva com água do minério lixiviado. Como resultado, foram recuperados 325 kg de concentrado lixiviado com a composição química mostrada na Tabela 4. Finalmente, o material resultante da 2^a lixiviação com HCl foi processado em um separador magnético piloto, de rolo e imã permanente de terras raras, de alto

gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 20000 Gauss, com capacidade para processar 0,5 tonelada por hora do minério objeto da presente invenção. Foram obtidos 302 kg de produto não magnético e 23 kg de rejeito magnético. O material não magnético, cuja composição é ilustrada na Tabela 4, constitui o produto final.

Tabela 4 - Exemplo 4 - teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração.

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Massa,kg	1000	670	630	422	325	302
TiO ₂	51,60	63,72	64,00	82,50	93,00	94,00
Fe(total)	18,40	11,50	12,00	4,83	2,15	1,97
Al ₂ O ₃	5,74	2,41	2,44	0,68	0,25	0,24
CaO	1,05	1,08	0,91	0,29	0,12	0,08
P ₂ O ₅	4,85	4,46	4,27	2,95	0,56	0,34
SiO ₂	0,86	0,88	0,53	0,82	0,52	0,50
Nb ₂ O ₅	0,71	0,84	0,83	1,35	1,49	1,49
ZrO ₂	0,41	0,84	0,83	1,00	1,19	0,91
U (ppm)	> 150	> 150	> 150	> 150	79	46
Th(ppm)	> 500	425	430	232	90	44

(1) - concentrado mecânico

(2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade

(3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade

(4) - concentrado após 1^a lixiviação com HCl

(5) - concentrado após 2^a lixiviação com HCl

(6) - concentrado final

20

REIVINDICAÇÕES

1 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO", caracterizado por englobar as seguintes etapas sequenciais:
5 calcinação do concentrado de anatásio, em leito fluidizado ou forno rotativo, em temperatura entre 400 e 550°C, durante faixa de tempo de 30 minutos a 1 hora, transformando os óxidos hidratados de ferro em hematita após perda de água de hidratação e proporcionando uma diminuição nos tempos necessários para a etapa seguinte de redução; redução magnetizante do produto calcinado,
10 em leito fluidizado ou forno rotativo, em temperatura entre 400 e 550°C, durante faixa de tempo de 5 a 30 minutos, utilizando-se de hidrogênio, gás natural ou qualquer tipo de gás redutor, transformando a hematita em magnetita; separação magnética de baixa intensidade a seco do produto reduzido, em separadores de
15 tambor, campo magnético entre 600 e 800 Gauss, extraíndo a fração magnética gerada na etapa de redução; separação magnética de alta intensidade a seco do produto não magnético de baixa intensidade, em separadores de tambor ou rolo e imã permanente de terras raras, campo magnético variando de 16000 a 20000 Gauss, extraíndo silicatos, fosfatos secundários, monazita, calzirtita, zirconolita e
20 minerais portadores de urânio e tório; lixiviação do produto magnético de alta intensidade, em tanques sob agitação ou colunas, com solução de HCl 25% p/p, relação sólido líquido 1/2 p/p, com temperatura entre 90°C e 107°C, durante 2 horas a 4 (quatro) horas, solubilizando fosfatos primários, óxidos de ferro, alumínio, magnésio, bário e cálcio; filtragem do produto da primeira lixiviação, em
25 filtro de esteira; secagem do produto filtrado em secador rotativo ou de leito fluidizado; oxidação do produto da secagem, em forno rotativo ou reator de leito fluidizado, faixa de variação de temperatura entre 1000°C e 1100°C, em presença de uma mistura de fluoreto de sódio (NaF) e sílica amorfia (SiO_2), na

21

proporção de 3 a 10% de NaF e 1 a 10% de SiO₂ em relação à quantidade de material alimentado na oxidação, formando nas bordas dos grãos de anatásio uma fase vítrea rica em radionuclídeos, além de propiciar uma migração de radionuclídeos para uma fase rica em ferro; choque térmico, em resfriador de tambor ou imersão em água, estabilizando respectivamente a fase vítrea e a fase rica em ferro contendo altos teores de radionuclídeos; lixiviação clorídrica do produto submetido ao choque térmico, em tanques sob agitação ou coluna, com solução de HCl 25,0% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, temperatura variando de 90°C a 107°C, durante 2 (duas) a 4 (quatro) horas, em presença de fluoreto de sódio (NaF) ou ácido fluorídrico (HF), solubilizando a fase vítrea rica em radionuclídeos através da ação do íon fluoreto (F⁻) gerado ou adicionado; filtragem do produto da segunda lixiviação em filtro de esteira; secagem do produto filtrado, em secador rotativo ou de leito fluidizado; separação magnética de alta intensidade (16000 a 20000 Gauss) a seco, em separadores de tambor ou rolo e imã permanente de terras raras, separando a fração magnética, rica em ferro e radionuclídeos, constituindo-se a fração não magnética no produto final e a fração magnética em rejeito.

2 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS

DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE
RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE
ANATÁSIO", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de redução é realizada com hidrogênio, gás natural ou qualquer outro gás redutor em temperatura compreendida entre 400 e 550°C, preferencialmente 500°C, durante 5 a 30 minutos, preferencialmente 5 minutos.

25 3 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS
DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE
RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE
ANATÁSIO", de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de

que a separação de impurezas ricas em ferro, silicatos, fosfatos secundários, monazita, calzirtita, zirconolita e minerais portadores de urânio e tório em seguida à operação de redução é efetuada mediante a utilização sequencial de operações de separação magnética de baixa intensidade e separação magnética de alta intensidade.

4 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO", de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a etapa de separação magnética de alta intensidade é realizada em separador de rolo ou tambor com imã permanente de terras raras, com intensidade de campo magnético variando entre 16000 e 20000 Gauss, preferencialmente 20000 Gauss.

5 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO", de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4, caracterizado pelo fato de que a operação de lixiviação clorídrica do concentrado obtido após as separações magnéticas é realizada com solução contendo de 20 a 25% de HCl (p/p), preferencialmente 25%, tempo de 2 (duas) a 4 (quatro) horas, preferencialmente 4 (quatro) horas, temperatura compreendida entre 90 e 107°C, preferencialmente 105°C, sem adição de ar ou outro agente oxidante durante a lixiviação.

6 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO", de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4 e 5, caracterizado pelo fato de que a etapa de oxidação do produto resultante da 1^a lixiviação com HCl é

23

realizada em forno horizontal rotativo ou em leito fluidizado, em temperatura compreendida entre 1000°C e 1100°C, em presença de uma mistura de fluoreto de sódio (NaF) e microsílica amorfia (SiO₂), na proporção de 3 a 10% de NaF, em relação à massa de minério na alimentação, preferencialmente de 6 a 7%, e 1 a 5 10% de SiO₂, preferencialmente de 3 a 4%, em relação à quantidade de material alimentado na oxidação, injeção contínua de ar, durante intervalo de tempo de 30 a 120 minutos, preferencialmente 60 minutos.

7 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS

DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO", de acordo com as reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o composto portador de flúor utilizado na etapa de oxidação inclui uma ou mais das seguintes substâncias: fluoreto de lítio (LiF), fluoreto de sódio (NaF), fluoreto de potássio (KF), fluoreto de magnésio (MgF₂), fluoreto de cálcio (CaF₂) ou 15 fluoreto de amônio (NH₄F).

8 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS

DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO", de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 caracterizado 20 pelo fato de que o material resultante da etapa de oxidação é resfriado bruscamente em água, ar ou outro meio refrigerante qualquer.

9 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS

DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO₂ E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE 25 ANATÁSIO", de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, caracterizado pelo fato de que a operação de lixiviação clorídrica do produto resultante da oxidação e do choque térmico é realizada com solução contendo de 20 a 25% de HCl (p/p), preferencialmente 25%, tempo de 2 (duas) a 4

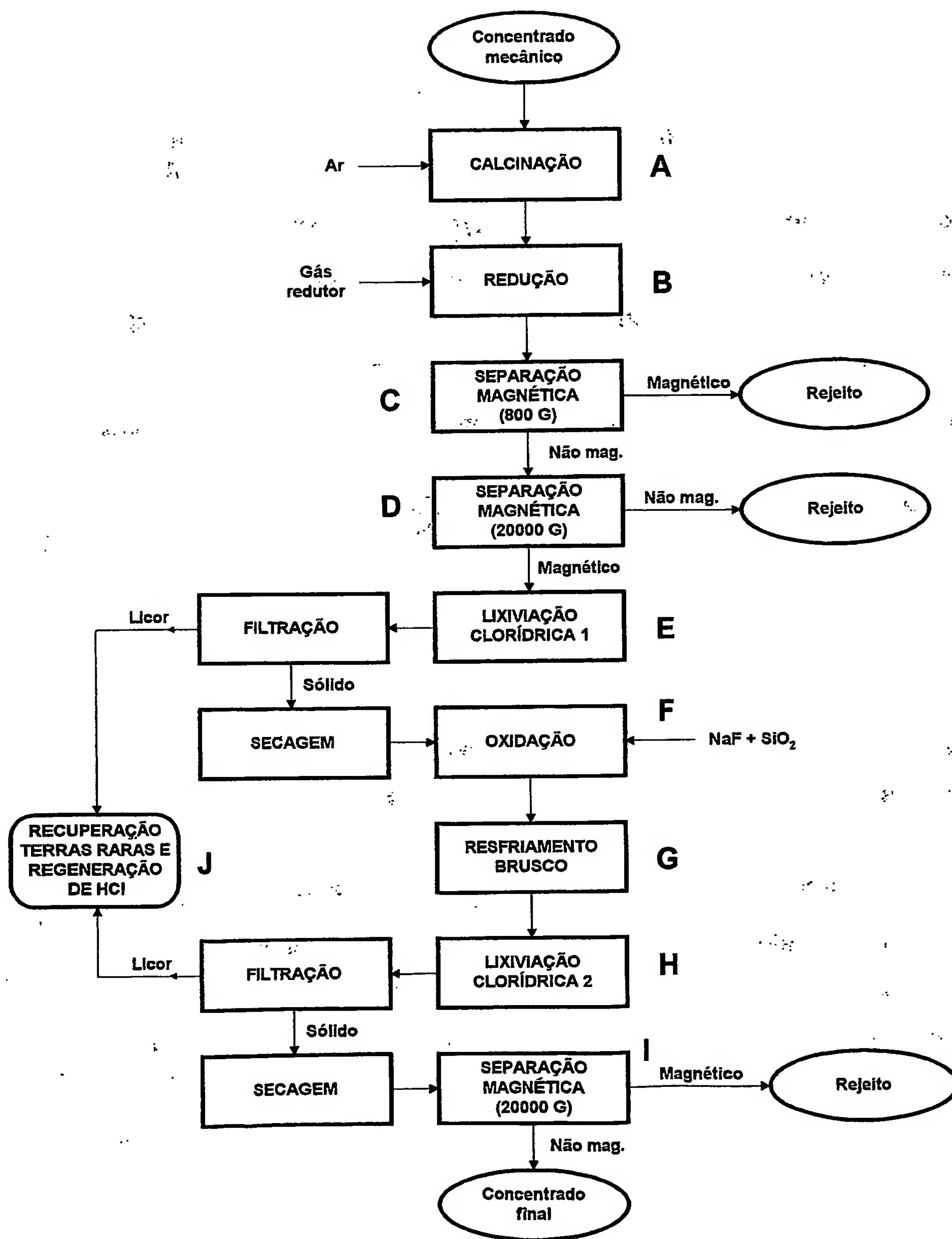
24

(quatro) horas, preferencialmente 4 (quatro) horas, temperatura compreendida entre 90°C e 107°C, preferencialmente 105°C, e em presença de fluoreto de sódio ou ácido fluorídrico em quantidade de 10 a 30 g de íon fluoreto (F^-) por litro de solução lixiviante, preferencialmente 20 g de F^- por litro.

5' 10 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS
DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE
RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE
ANATÁSIO", de acordo com as reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o
composto portador de flúor utilizado na 2^a lixiviação com HCl inclui uma ou mais
10 das seguintes substâncias: fluoreto de lítio (LiF), fluoreto de sódio (NaF), fluoreto
de potássio (KF), fluoreto de magnésio (MgF₂), fluoreto de cálcio (CaF₂), fluoreto
de amônio (NH₄F) ou ácido fluorídrico (HF).

15 11 - "PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS
DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE
RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE
ANATÁSIO", de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10
caracterizado pelo fato de que o produto resultante da 2^a lixiviação clorídrica é
passado em separador de rolo ou tambor com imã permanente de terras raras
20 com intensidade de campo magnético variando entre 16000 e 20000 Gauss,
preferencialmente 20000 Gauss, caracterizando-se como concentrado final a
fração não magnética resultante desta separação.

25



RESUMO

36

"PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE TITÂNIO COM ELEVADO TEOR DE TiO_2 E BAIXO TEOR DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO". A presente invenção trata de um processo original para a produção de concentrado de titânio com baixo teor de radionuclídeos a partir de concentrados mecânicos de anatásio. Este concentrado, com alto teor de TiO_2 , destina-se basicamente ao processo cloreto de produção de pigmentos de dióxido de titânio. O processo baseia-se no processamento de concentrados mecânicos de anatásio por meio da seguinte seqüência de operações unitárias: calcinação ao ar e redução com hidrogênio ou outro gás redutor, ambas em reator de leito fluidizado ou forno rotativo, separação magnética de baixa intensidade do produto reduzido, separação magnética de alta intensidade da fração não magnética proveniente da separação de baixa intensidade, lixiviação com ácido clorídrico do produto magnético de alta intensidade, filtragem e secagem do produto desta lixiviação, oxidação a alta temperatura do produto da secagem em presença de uma mistura de fluoreto de sódio (NaF) e sílica amorfa (SiO_2), choque térmico do minério oxidado, lixiviação clorídrica do produto da oxidação em presença de fluoreto de sódio, secagem do produto da 2^a lixiviação e separação magnética de alta intensidade, obtendo-se como produto final a fração não magnética desta separação. O processo caracteriza-se por apresentar modificações na seqüência das operações unitárias conhecidas do estado da técnica, melhoria em praticamente todas as operações unitárias envolvidas e utilização inédita de mecanismos para a remoção de radionuclídeos.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.